# Das Ludwig-Soretsche Phänomen.

Inauguraldissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen Philosophischen Fakultät

der

Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt

von

**August Eilert**
aus Dohnsen i. Braunschweig.

Göttingen 1914.

ACAD.
LUGD. BAT.
BIBL.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig und Hamburg
1914.

Tag der mündlichen Prüfung: 20. Mai 1914.

Referent: Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. G. TAMMANN

Angenommen durch die mathematisch-naturwissenschaftliche Abteilung.

Meinen Eltern.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548110_0094

Bringt man die Enden einer Röhre, in der sich eine konzentriertere Lösung eines beliebigen Stoffes befindet, auf verschiedene Temperaturen, so tritt in jedem Falle längs der Achse des Temperaturgefälles eine Änderung der Konzentration in dem Sinne ein, daß der gelöste Stoff vom heißeren zum kälteren Teil der Lösungssäule wandert. Diese Erscheinung ist von LUDWIG[1] entdeckt und erst 23 Jahre später von SORET[2] offenbar in Unabhängigkeit von der LUDWIGschen Arbeit experimentell weiter verfolgt worden. VAN'T HOFF[3] hat die experimentellen Resultate LUDWIGS und SORETS dahin gedeutet, daß bei Anlegung eines Temperaturgefälles an eine homogene Lösungssäule, ebenso wie bei einem Gase unter diesen Bedingungen, die Konzentration sich im wärmeren Teil verkleinern und im kälteren vergrößern wird. Nimmt man an, daß im Gase in allen Teilen der ungleich erwärmten Gasschichten im Endzustand derselbe Druck herrscht und daß in einer Lösungssäule dasselbe betreffs des osmotischen Druckes gilt, so ergibt sich, daß das Verhältnis der Konzentration des kälteren Teiles zu der des wärmeren Teiles der Lösung umgekehrt proportional ist dem Quotienten aus den zugehörigen absoluten Temperaturen:

$$\frac{C_u}{C_o} = \frac{T_o}{T_u}, \tag{1}$$

wo $C_u$ die Konzentration im kälteren unteren, $C_o$ die im wärmeren oberen Teile und $T_u$ und $T_o$ die entsprechenden absoluten Tem-

[1] Berichte d. Kaiserl. Akad. zu Wien 1856. II. 20.

[2] Archives des Sciences phys. et nat. 3. Période 1879, 2—52. — *Ann. de Chim. et de Phys.* 1881 (Serie 5) Tome 22. 294.

[3] *Zeitschr. phys. Chem.* 1 (1887), 487.

peraturen bedeuten. VAN'T HOFF legte dabei auf einige dieser Gleichung durchaus nicht genügende Resultate der SORETschen experimentellen Untersuchung wenig Gewicht, da die Schwierigkeiten, mit denen jene Versuche verknüpft seien, zu der Annahme großer experimenteller Fehler berechtigte.[1]

Trotz des großen Interesses, das durch diese Theorie VAN'T HOFFS das LUDWIGsche Phänomen gewonnen hatte, ist der einzige Versuch zu seiner quantitativen experimentellen Prüfung der von ARRHENIUS.[2] Der Grund dafür ist in der außerordentlich langen Zeit, die die Versuche bis zur Einstellung des Endzustandes in Anspruch nahmen, zu suchen. Ein Demonstrationsversuch, der eine Verfeinerung der von LUDWIG angewandten Methode bedeutet, ist für das Phänomen von ABEGG[3] angegeben worden.

Aus der Arbeit von ARRHENIUS geht bereits klar hervor, daß die einfache VAN'T HOFFsche Theorie sicher nicht ausreicht, um die experimentell gewonnenen Resultate zu erklären.

NERNST[4] hat darauf hingewiesen, daß in elektrolytischen Thermoketten außer den osmotischen und elektrischen Kräften noch andere Kräfte auf die Ionen wirken müssen. W. DUANE[5] hat diesen Gedanken mit besonderer Berücksichtigung des LUDWIGschen Phänomens weiter verfolgt. Nach der von ihm aufgestellten Theorie erklären sich diese extraosmotischen Kräfte aus der Wechselwirkung zwischen gelöstem Stoff und Lösungsmittel und sind direkt proportional dem Verhältnis der Temperaturveränderung entlang der Achse der Lösungssäule. Nennt man diese Achse die $x$-Achse, so werden die Kräfte, die auf das positive bzw. negative Ion wirken, für jedes Grammolekül durch die Ausdrücke

$$K' \cdot \frac{dT}{dx} \quad \text{und} \quad K'' \cdot \frac{dT}{dx}$$

wiedergegeben, wobei $K'$ und $K''$ Konstante sind. Unter diesen Voraussetzungen ergibt sich nach DUANE für den Gleichgewichtszustand bei dem LUDWIGschen Phänomen die Formel:

$$\log \frac{C_2 T_2}{C_1 T_1} = \frac{K' + K''}{2R} \cdot \log \frac{T_2}{T_1}. \tag{2}$$

[1] l. c. p. 488.

[2] *Zeitschr. phys. Chem.* **26** (1898), 187.

[3] *Zeitschr. phys. Chem.* **26** (1898), 161.

[4] *Zeitschr. phys. Chem.* **4** (1889), 169.

[5] *Wiedemanns Ann. d. Phys.* **65** (1898), 395.

Hierbei bedeutet $C_2$ die Konzentration im erwärmten Teil der Lösung, $C_1$ diejenige im abgekühlten, $T_2$ und $T_1$ die entsprechenden absoluten Temperaturen und $R$ die Gaskonstante. Die Gleichung (2) besagt, daß die VAN'T HOFFsche Beziehung

$$\frac{C_2}{C_1} = \frac{T_1}{T_2}$$

nur dann richtig sein kann, wenn $K' + K'' = 0$ ist.

G. TAMMANN[1] hat darauf hingewiesen, daß die einfache Theorie VAN'T HOFFS auch für konzentriertere Lösungen von Nichtelektrolyten nicht richtig sein kann, da sie auf die Änderungen des inneren Druckes mit der Temperatur, die durchaus nicht immer zu vernachlässigen ist, keine Rücksicht nimmt. Gerade die Lösungen (NaOH, LiCl ... in Wasser), die bei den Versuchen von SORET und ARRHENIUS die größten Abweichungen nach beiden Seiten von der VAN'T HOFFschen Theorie zeigen, zeichnen sich durch starke Änderungen ihres inneren Druckes mit der Temperatur aus, so daß sich schon aus jenen Versuchen, wenn die dort gewonnenen Resultate in erster Annäherung richtig sind, was sich in der Tat weiter unten zeigen wird, schließen läßt, daß die Voraussetzung TAMMANNS qualitativ zutrifft.

### Versuche von Soret und Arrhenius.

Einer bequemeren Übersicht halber sind die bereits vorliegenden Versuchsergebnisse von SORET[2] in Fig. 1 graphisch dargestellt. Dabei ist auf der vertikalen Achse das Verhältnis der Konzentrationen im kalten und warmen Teil der Lösungssäule $\frac{C_{20^0}}{C_{80^0}}$ und auf der horizontalen die Normalität der Lösung aufgetragen. Das Verhältnis der von SORET angewandten absoluten Temperaturen war bei diesen Versuchen

$$\frac{T_o}{T_u} = \frac{273 + 80^0}{273 + 20^0} = 1.205,$$

und man ersieht aus Fig. 1, daß das Verhältnis aus den Konzentrationen des abgekühlten und erwärmten Teiles der Lösungssäule,

---

[1] Über die Beziehungen zwischen den inneren Kräften und Eigenschaften der Lösungen. 1907, S. 59.

[2] Die Daten der ersten SORETschen Arbeiten (l. c.) sind dabei wegen der bei jenen Versuchen angewandten zu kurzen Versuchsdauer nicht berücksichtigt.

$\frac{C_{20°}}{C_{80°}}$, in keinem Falle gleich diesem Werte ist, daß vielmehr bei Lösungen von LiCl, NaCl und KCl das Konzentrationsverhältnis $\frac{C_{20°}}{C_{80°}}$ viel kleiner ist als der Quotient aus den absoluten Tempera-

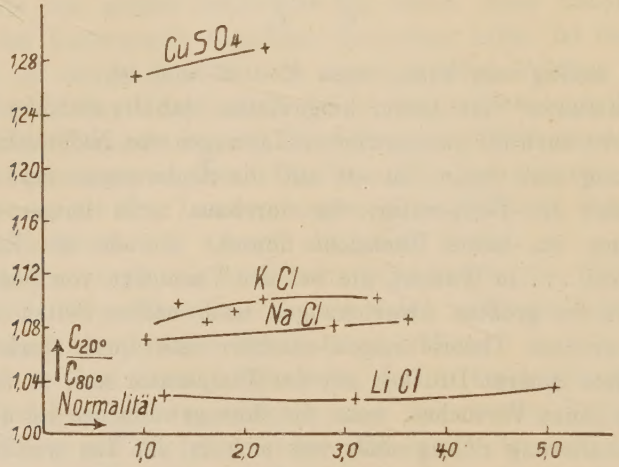


Fig. 1.

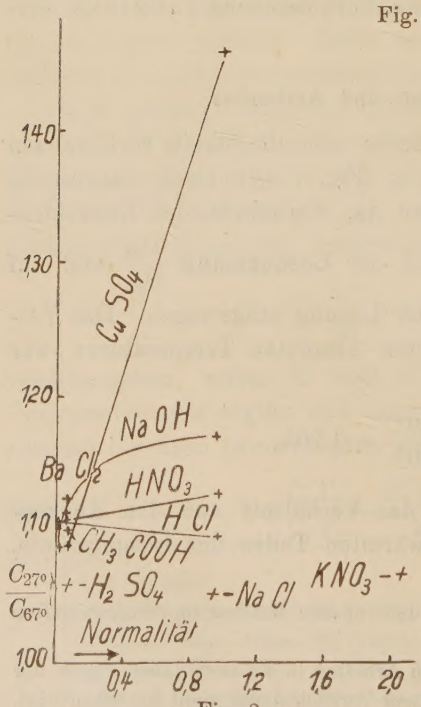


Fig. 2.

turen, während es bei Lösungen von $CuSO_4$ größer ist.

Bei den Lösungen von KCl und NaCl zeigen sich Schwankungen des Konzentrationsverhältnisses, die bis zu 2% betragen. SORET führt diese Abweichungen darauf zurück, daß bei der Trennung der verschieden temperierten Lösungsschichten teilweise Vermischung derselben stattgefunden hat.

In Fig. 2 sind die experimentellen Resultate von ARRHENIUS wiedergegeben, wobei auf der vertikalen Achse das Konzentrationsverhältnis der auf den Temperaturen von 27° und 67° gehaltenen Lösungsteile,

$\frac{C_{27°}}{C_{67°}}$, und auf der horizontalen die Normalität der Lösung abgetragen ist. Der Quotient aus den absoluten Temperaturen des oberen und unteren Teiles der Lösungssäule ist bei den in Fig. 2 mitgeteilten Versuchen $\frac{T_o}{T_u} = 1.133$. Wiederum ist das Konzentrationsverhältnis $\frac{C_u}{C_o}$ diesem Werte bei keiner Lösung gleich. ARRHENIUS weist darauf hin, daß aus seinen Versuchsergebnissen geschlossen werden kann, daß der Endzustand nach 90 Tagen erreicht ist, da gelöste Stoffe, die weit größere Diffusionskoeffizienten haben als andere, trotzdem viel kleinere Konzentrationsverschiebungen zeigen als diese.

Das vorliegende experimentelle Material über das LUDWIG'sche Phänomen dahin zu erweitern, daß sich die Abhängigkeit der Konzentrationsverschiebung

1. von der Konzentration der ursprünglichen Lösung,
2. von der Natur des gelösten Stoffes,
3. von der Natur des Lösungsmittels,
4. von der Größe der angewandten Temperaturdifferenz

erkennen läßt, war das Ziel der nachstehenden Arbeit.

### Eigene Versuche.

Um diese Aufgabe zu lösen, war es nötig ein Verfahren zu finden, das die Versuchsdauer auf ein Minimum beschränkte, da bei einer Versuchsdauer von 90 Tagen, wie sie ARRHENIUS anwandte, offenbar eine große Schwierigkeit darin besteht, ev. nötige Kontrollversuche auszuführen.

Die im folgenden beschriebene Methode wurde mir von Herrn Geheimrat TAMMANN vorgeschlagen und besteht darin, daß man durch geeignete Heizung und Abkühlung ein System darstellt, bei dem eine mittlere möglichst dünne ruhende Schicht der Lösung, in der das Temperaturgefälle besteht, ausgebildet wird. An den beiden Seiten dieser Schicht wird der kalte und heiße Teil der Lösung durch Konvektionsströmungen vorbeigeführt. Diese Anordnung gestattete, den Endzustand im allgemeinen schon nach 18 Stunden zu erreichen.

Die Dauer der Versuche wird offenbar um so kürzer werden, je größer einerseits der Querschnitt der Röhre ist, in der sich die Lösung befindet, andererseits, je geringer die Dicke der Schicht ist,

in der das Temperaturgefälle besteht. Diesen beiden Bedingungen wurde in folgender Weise Genüge geleistet. Während die von SORET zu den Versuchen benutzten Glasröhren einen Querschnitt von ca. 1 qcm hatten, betrug der Querschnitt des von mir benutzten Gefäßes ca. 20 qcm. Im Innern dieses Gefäßes waren zwei Spiralen angebracht, deren eine aus einem mit Quecksilber gefüllten Glasröhrchen bestand und dazu diente, den oberen Teil der Lösungssäule durch einen konstanten durch den Quecksilberfaden fließenden elektrischen Strom zu erwärmen[1], deren andere aus einem Silberrohr gebogen war, durch das Leitungswasser hindurchgeschickt wurde, so daß dadurch der untere Teil der Lösungssäule auf eine konstante tiefe Temperatur abgekühlt wurde. Durch diese Anordnung wurden in der Lösungssäule zwei Konvektionsströmungen erzeugt, die nach der oben erwähnten Bedingung so reguliert werden mußten, daß zwischen ihnen nur eine möglichst dünne strömungslose Schicht ausgebildet wurde. Durch eingehendes Studium der Strömungsverhältnisse[2] wurde dieses Ziel erreicht. Es zeigte sich dabei, daß über der Heizspirale sich eine Lösungssäule von höchstens 1 cm Höhe befinden durfte, da bei Überschreitung dieser Höhe die Konvektionsströmung im heißeren Teil der Lösung so stark wurde, daß eine völlig strömungslose Schicht sich nicht ausbildete. Bestimmungen der Konzentrationen des kalten und heißen Teiles der Lösung ergaben im Einklang damit in der Tat nur dann verschiedene Werte für den abgekühlten und erwärmten Teil, wenn die durch die Strömungsversuche gefundene Höhe nicht überschritten wurde.

Fig. 3.

Fig. 3 gibt ein schematisches Bild der erzeugten Konvektionsströme, die sowohl den kalten als auch den heißen Teil der Lösungssäule an der ruhenden Schicht vorbeiführen.

In der Figur bedeutet *K* die Kühlspirale, *O* die Oberfläche der Lösung, *H* die Heizspirale und *S* die strömungslose Schicht.

[1] Diese komplizierte Anordnung mußte deshalb getroffen werden, weil emaillierte Drahtspiralen sich für diesen Zweck als unbrauchbar erwiesen. Die Emaille wies nach kurzer Versuchsdauer Risse und Sprünge auf, wodurch die Lösung in Berührung mit dem Metalldraht kam. Die Folge davon war eine Zersetzung der Lösung bei Elektrolyten.

[2] Die Strömungen im Innern der Flüssigkeitssäule konnten durch einen der Flüssigkeit zugesetzten Tropfen Tinte recht gut sichtbar gemacht werden.

### Der Apparat.

Der nach diesen Erfahrungen schließlich konstruierte Apparat bestand aus 2 Teilen $A_1$ und $A_2$ (Fig. 4). Im oberen Teile $A_1$ war die erwähnte Heizspirale $H$, im unteren Teile die Kühlspirale $K$ angebracht, und zwar in der Weise, daß beim Zusammenpressen der Schliffflächen $F$ der beiden Teile des Apparates, die Spiralen einen solchen Abstand voneinander hatten, daß zwischen ihnen eine ruhende Schicht der Lösung sich ausbildete.

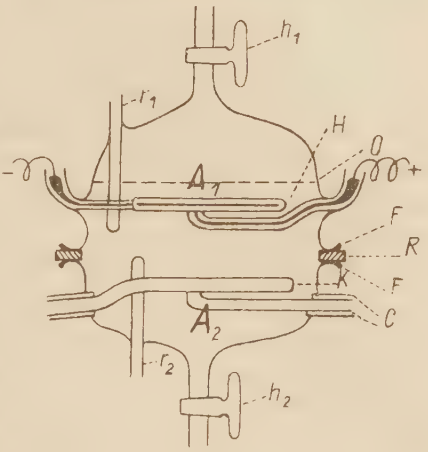

Fig. 4.

Die Schliffflächen $F$ wurden mit Hahnenfett bestrichen und zwischen sie ein Kautschuckring $R$ gelegt. Da diese Art der Abdichtung bei einer Temperatur von 40° nicht mehr hinreichte, so mußte die Kühlspirale so hoch gelegt werden, daß die Ebene der Schliffflächen vollkommen in den kalten Teil der Lösung zu liegen kam. Die Enden der Heizspirale wurden in die Gefäßwand eingeschmolzen, während die der Kühlspirale durch zwei in die Glaswände gebohrte Löcher geführt werden mußten, die mit Kautschuckschläuchen $C$, welche über die Enden der Kühlspirale gezogen waren, dicht abgeschlossen wurden. Um diesem Verschluß gegen den im Apparat durch die höhere Temperatur des heißen Teiles der Lösung entstehenden Druck den nötigen Halt zu geben, wurde der Schlauch mit der Glaswand durch Marineleim verkittet, der dabei mit der Lösung selbst nicht in Berührung kam. — Bei dem Glasröhrchen der Heizspirale war besonders darauf zu achten, daß dasselbe an keiner Stelle einen Knick besaß, da sonst der sich in ihm befindliche Quecksilberfaden an dieser Stelle so dünn wurde, daß er vom Strome infolge seines großen Widerstandes über den Siedepunkt des Quecksilbers erhitzt wurde, wodurch Verdampfen desselben und damit Stromunterbrechung eintrat. — Zwecks Aufnahme von Thermoelementen, die aus Kupfer-Konstantandrähten hergestellt waren, wurden zwei enge Glasröhren $r_1$ und $r_2$ in die Glaswandungen der beiden Teile des Apparates eingeschmolzen. — Durch zwei eingeschliffene Hähne $h_1$ und $h_2$ war die Möglichkeit genauer

Regulierung der Abtrennung der einzelnen Lösungsschichten gegeben. — Die Oberfläche der Lösung ist durch die punktierte Gerade *O* angedeutet.

Der Apparat wurde in einem von Watte dick aufgepolsterten Lufthermostaten aufgestellt, der zur Vermeidung von Erschütterungen auf einen an der Wand befestigten Tisch geschraubt war. Kleine Schwankungen des elektrischen Stromes und damit der Temperatur im oberen Teil der Lösungssäule, die durch gleichzeitige anderweitige Stromabnahme im Institut bedingt waren, wurden dadurch vermieden, bzw. aufgehoben, daß die Hauptversuchszeit in die Nacht fiel. Die Versuche wurden morgens, bevor die Arbeitszeit im Institut begann, unterbrochen. Hierdurch gelang es, den oberen Teil der Lösungssäule 12 Stunden lang auf eine bis zu 0.5° konstante Temperatur zu erwärmen.

Eine genaue Abtrennung der Schichten der Lösungssäule war von größter Bedeutung und erforderte außerordentliche Sorgfalt. Nach Beendigung eines Versuches wurde zunächst der obere Hahn $h_1$ geöffnet, darauf der Hahn $h_2$ in eine solche Stellung gebracht, daß die Lösung tropfenweise ausfloß. Da durch Zählen der ausfließenden Tropfen die beste Abtrennung erreicht werden konnte, wurde an einer 1.0-norm. NaCl-Lösung genau geprüft, bei welcher Zahl der Tropfen der größte Konzentrationsunterschied zwischen dem erwärmten und abgekühlten Teile der Lösungssäule sich zeigte. Sie betrug bei einer Temperatur von 68° im oberen Teil und 10° im unteren Teil der Lösungssäule für den erwärmten oberen Teil 110, für den mittleren 148 und für den abgekühlten unteren Teil 115 Tropfen. Die so gefundene beste Trennung der Schichten wurde bei allen nachstehenden Versuchen, bei denen die gleiche Temperaturdifferenz angewandt wurde, beibehalten.

Als Aufbewahrungsgefäße für den abgekühlten und den erwärmten Teil der Lösungssäule dienten Glaskölbchen mit gut eingeschliffenen Stopfen.

### Bestimmung der Zeit bis zur Einstellung des stationären Zustandes.

Die erste diesbezügliche Versuchsreihe wurde mit einer 1.2-norm. Lösung von NaCl angestellt. Es wurde als gelöster Stoff gerade NaCl gewählt, weil sein Diffusionskoeffizient in Wasser verhältnismäßig klein ist und daher von vornherein geschlossen werden kann, daß die Zeit bis zur Einstellung des Endzustandes bei den meisten

anderen zu untersuchenden Stoffen hinter der bei NaCl beobachteten zurückbleibt; andererseits aber auch, weil NaCl-Lösungen schon von SORET untersucht waren und somit die von mir gefundenen Daten mit jenen verglichen werden konnten. Aus diesem letzteren Grunde wurde auch ein Quotient der absoluten Temperaturen gewählt, nämlich $\frac{273 + 68^0}{273 + 10^0}$, welcher dem von SORET benutzten $\frac{273 + 80^0}{273 + 20^0}$ gleich ist.

Die Bestimmung der Konzentrationen wurde durch Titration mit 0.1-norm. $AgNO_3$-Lösung vorgenommen, wobei Kaliumchromat als Indikator diente. Die Genauigkeit der Titration [1] bei den in Tabelle 1 und 2 mitgeteilten Versuchen berechnet sich wie folgt. Bei der Titration zweier gleicher Volumina einer 1.0-norm. NaCl-Lösung mit $^1/_{10}$-norm. $AgNO_3$-Lösung ergab sich eine Übereinstimmung bis auf einen geringen Bruchteil eines Tropfens, der auf höchstens 0.02 ccm geschätzt wird. Es wurden bei den Versuchen der Tabelle 1 und 2 ca. 120 ccm $^1/_{10}$-norm. $AgNO_3$-Lösung verbraucht. Der maximale Fehler der Titration beträgt daher:

$$\frac{0.02 \times 100}{120} = 0.02\,\%.$$

Die mit den getrennten Schichten der Lösungssäule gefüllten Glaskölbchen wurden vor jeder titrimetrischen Bestimmung mehrere Stunden in ein Bad von bestimmter, der Zimmertemperatur möglichst naheliegenden Temperatur gebracht. In diesem Bade befand sich auch die zur Titration verwendete Normallösung. — Unter $cm_{10^0}$ und $cm_{68^0}$ ist in den nachstehenden Tabellen diejenige Anzahl Kubikzentimeter $AgNO_3$, NaOH . . . - Lösung mitgeteilt, die bei jener bestimmten Temperatur zur Titration von 10 ccm des unteren, bzw. des oberen Teiles der Lösungssäule verbraucht wurde, wenn die Temperatur während des Versuches im unteren Teil 10° und im oberen 68° betragen hatte. Die unter $cm_{10^0}$ und $cm_{68^0}$ verzeichneten Zahlen sind daher direkt proportional den Grammäquivalenten NaCl, HCl usw., die bei der Titrationstemperatur in der Volumeneinheit der unteren, bzw. oberen Schicht der Lösungssäule enthalten sind. Die in der Volumeneinheit bei der Titrationstemperatur enthaltenen Grammäquivalente selbst werden daher durch die Produkte:

$$K \cdot cm_{10^0} \text{ und } K \cdot cm_{68^0}$$

[1] Die benutzten Büretten und Pipetten wurden durch Auswägen mit Quecksilber kalibriert.

dargestellt, wobei $K$ eine Konstante bedeutet. Ist $V_u$ das Volumen des unteren Teiles der Lösungssäule bei der Titrationstemperatur und $V_{10^0}$ dasjenige bei $10^0$, beide auf dasselbe Volumen als Einheit bezogen, so ist die Zahl Grammäquivalente, die in der Volumeneinheit der Lösung bei $10^0$ enthalten ist, gleich

$$K \cdot cm_{10^0} \cdot \frac{V_u}{V_{10^0}} .$$

Ist ferner das Volumen des oberen Teiles der Lösungssäule bei der Titrationstemperatur $V_o$ und das bei $68^0$ $V_{68^0}$, wiederum auf die oben gewählte Einheit des Volumens bezogen, so ist die Zahl Grammäquivalente, die in der Volumeneinheit des oberen Teiles der Lösungssäule bei $68^0$ enthalten ist, gleich

$$K \cdot cm_{68_0} \cdot \frac{V_o}{V_{68^0}} .$$

Das Konzentrationsverhältnis $\frac{C_u}{C_o}$ ergibt sich also zu:

$$\frac{C_u}{C_o} = \frac{C_{10^0}}{C_{68^0}} = \frac{cm_{10^0} \cdot \frac{V_u}{V_{10^0}}}{cm_{68^0} \cdot \frac{V_o}{V_{68^0}}} .$$

Da nun die Volumina $V_u$ und $V_o$ wegen der verhältnismäßig geringen Konzentrationsunterschiede im unteren und oberen Teil der Lösungssäule praktisch gleich sind, so folgt, daß das Konzentrationsverhältnis gleich

$$\frac{C_{10^0}}{C_{68_0}} = \frac{cm_{10^0}}{cm_{68_0}} \cdot \frac{V_{68^0}}{V_{10^0}} \tag{3}$$

ist.

In Tabelle 1 ist eine Versuchsreihe mitgeteilt, die zur Ermittelung derjenigen Zeit diente, bis zu welcher der Endzustand bei 1.2-norm. NaCl-Lösungen sich eingestellt hatte. Aus diesen Versuchen geht hervor, daß der Endzustand bereits nach 18 Stunden erreicht ist. Ferner zeigt die 4. Spalte in Tabelle 1, daß die Geschwindigkeit, mit der die Diffusion fortschreitet, am größten ist in der ersten Stunde und um so kleiner wird, je mehr sich das System dem Endzustande nähert.

Aus den drei letzten Versuchen der Tabelle 1 ergibt sich für das Konzentrationsverhältnis im Endzustand der Mittelwert:

$$\frac{C_{10^0}}{C_{68^0}} = 1.078 .$$

Tabelle 1.

1.2-norm. NaCl in Wasser.

| Versuchsdauer in Stunden | $cm_{10°}$ | $cm_{68°}$ | Prozentuale Konzentrat.-Verschiebung in 1 Stunde | $\frac{V_{68°}}{V_{10°}}$ | $\frac{C_{10°}}{C_{68°}} = \frac{cm_{10°}}{cm_{68°}} \cdot \frac{V_{68°}}{V_{10°}}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 120.00 | 120.00 | | 1.0239 | 1.024 |
| 1 | 120.03 | 119.09 | 0.78 | 1.0239 | 1.032 |
| 5 | 121.34 | 118.10 | 0.47 | 1.0239 | 1.052 |
| 9 | 122.10 | 117.61 | 0.26 | 1.0239 | 1.063 |
| 12 | 122.38 | 117.11 | 0.22 | 1.0239 | 1.070 |
| 16 | 123.00 | 117.05 | 0.14 | 1.0239 | 1.076 |
| 18 | 123.16 | 116.98 | 0.09 | 1.0239 | 1.078 |
| 25 | 123.13 | 116.88 | — | 1.0239 | 1.079 |
| 60 | 122.91 | 116.85 | — | 1.0239 | 1.077 |

Soret fand bei dem gleichen Verhältnis der absoluten Temperaturen für eine 1.03-norm. NaCl-Lösung für das Konzentrationsverhältnis den Wert 1.072. Wenn man berücksichtigt, daß in beiden Fällen nur das Verhältnis der absoluten Temperaturen, nicht aber die Temperaturen selbst einander gleich sind, außerdem auch die Konzentrationen nicht genau übereinstimmen, so ist die Übereinstimmung beider Werte für das Konzentrationsverhältnis auf ca. 0.6 % recht gut.

Auf Grund dieser Erfahrungen kann man behaupten, daß, wenn der Diffusionskoeffizient eines in Wasser gelösten Stoffes größer oder gleich dem von NaCl ist, der Endzustand bei diesen Lösungen in 18 Stunden erreicht ist. Ist der Diffusionskoeffizient eines Stoffes jedoch kleiner als der von NaCl, so müßte man die Zeit bis zur Einstellung des Endzustandes durch ähnliche Versuche, wie sie in Tabelle 1 mitgeteilt sind, ermitteln.

Man kann aber zur Erreichung dieses Zweckes auch auf folgendem Wege zum Ziele gelangen. Es wurde bisher in der Weise verfahren, daß man von einer in allen Teilen gleichkonzentrierten Lösungssäule ausging. Man kann nun auch gleich anfangs ein Konzentrationsgefälle herstellen, das größer ist als jenes, das durch das angelegte Temperaturgefälle erzeugt wird. Dann wird bei Anlegung des Temperaturgefälles der gelöste Stoff nicht wie im ersten Falle vom heißeren Teil zum kälteren Teil der Lösungssäule wandern, sondern gerade umgekehrt vom kälteren zum heißeren Teile.

Zur Ausführung eines solchen Versuches wurde in folgender Weise verfahren. Es wurden 3 Lösungen verschiedener Konzen-

trationen hergestellt. Die Konzentration der einen dieser Lösungen wurde so gewählt, daß sie gleich der Konzentration $C_m$ einer homogenen Lösungssäule war, von der man bei einem früheren auf die Einstellung seines Endzustandes zu kontrollierenden Versuch ausgegangen war. Es möge sich nun bei diesem Versuche nach einer gewissen als genügend erscheinenden Versuchsdauer die Konzentration $C_u$ im unteren, und die Konzentration $C_o$ im erwärmten oberen Teil der Lösungssäule eingestellt haben; dann wurden die Konzentrationen der beiden anderen Lösungen so gewählt, daß die Konzentration der einen größer als $C_u$, die der anderen kleiner als $C_0$, andererseits aber ihre Durchschnittskonzentration gleich $C_m$ wurde. Die Lösung mit der Konzentration $> C_u$ wurde auf eine Temperatur von ca. 9° abgekühlt, diejenige mit der Konzentration $C_m$ auf ca. 40° und diejenige mit der Konzentration $< C_o$ bis fast zum Siedepunkt erwärmt. Mit der auf 9° abgekühlten konzentrierteren Lösung wurde nun der beschriebene Apparat bis ca. 1 cm über die Kühlspirale gefüllt. Über diese abgekühlte Lösung wurde vorsichtig die auf 40° erwärmte Lösung mittlerer Konzentration bis fast zur Heizspirale, und über diese die bis nahezu zum Siedepunkt erhitzte Lösung geringster Konzentration bis ca. 1 cm über die Heizspirale geschichtet.

Ein Beispiel für die Einstellung des Endzustandes von der entgegengesetzten Seite gibt Tabelle 2.

Tabelle 2.

NaCl in Wasser gelöst.

| Versuchsdauer in Stunden | $cm_{10°}$ | $cm_{68°}$ | Prozentuale Konzentrat.-Verschiebung in 1 Stunde | $\frac{V_{68°}}{V_{10°}}$ | $\frac{C_{10°}}{C_{68°}} = \frac{cm_{10°}}{cm_{68°}} \cdot \frac{V_{68°}}{V_{10°}}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 127.00 | 113.00 | 0.74 | 1.0239 | 1.151 |
| 4 | 125.02 | 113.99 | 0.60 | 1.0239 | 1.123 |
| 8 | 124.63 | 116.01 | 0.43 | 1.0239 | 1.100 |
| 12 | 123.85 | 116.77 | 0.21 | 1.0239 | 1.086 |
| 16 | 123.01 | 116.95 | — | 1.0239 | 1.077 |
| 20 | 123.08 | 116 91 | — | 1.0239 | 1.078 |
| 30 | 123.13 | 116.85 | | 1.0239 | 1.079 |

Der gelöste Stoff wandert bei diesen Versuchen vom kälteren Teil der Lösung zum wärmeren; und zwar wieder mit um so geringerer Geschwindigkeit, je näher das System dem Endzustand kommt, wie aus der 4. Spalte Tabelle 2 hervorgeht. Es ergibt sich

auch aus diesen Versuchen für den Endzustand das Konzentrationsverhältnis $\frac{C_{10^0}}{C_{65^0}} = 1.078$.

Damit ist ein Weg gefunden, der zu prüfen gestattet, ob bei einem Versuch der Endzustand sich wirklich eingestellt hat. Stimmen die beiden auf entgegengesetzten Wegen erreichten Konzentrationsverhältnisse überein, so ist damit ein Beweis für die Richtigkeit beider Bestimmungen gegeben.

In dieser Arbeit wurden für jede Konzentration einer Lösung stets zwei solche auf entgegengesetzten Wegen geleitete Versuche angestellt. Wichen die beiden so erhaltenen Konzentrationsverhältnisse bei verdünnten Lösungen um mehr als $0.4\,\%$, in konzentrierteren um mehr als $0.7\,\%$ voneinander ab, so wurden beide Versuche unter Anwendung einer längeren Versuchsdauer wiederholt. Der Grund dafür, weshalb zwischen verdünnten und konzentrierten Lösungen dieser Unterschied gemacht werden mußte, ist der, daß die Abhängigkeit der Konzentrationsverschiebung von der Temperaturdifferenz um so größer wird, je größer die ursprüngliche Konzentration der Lösung ist. Bei denselben Temperaturschwankungen während der Versuchsdauer ergeben sich daher mit steigender Ausgangskonzentration der Lösung immer größere Abweichungen vom wahren Wert des Konzentrationsverhältnisses $\frac{C_u}{C_o}$.

Betreffs der Dauer der Versuche wurde folgendes gefunden. Stellt sich bei einer Temperatur von $68^0$ im oberen Teil der Lösungssäule der Endzustand in ca. 18 Stunden ein, so wird er bei Anwendung einer Temperatur von $90^0$ bereits in 14 Stunden, dagegen bei einer Temperatur von $50^0$ erst nach ca. 48 Stunden erreicht.[1] Diese Erscheinung erklärt sich offenbar daraus, daß einerseits die Diffusionskoeffizienten fast aller gelöster Stoffe mit steigender Temperatur anwachsen, andererseits aber die erzeugte Konvektionsströmung im heißeren Teil um so größere Geschwindigkeit annimmt, je höher die Temperatur desselben gewählt wird.

**Berechnung des Fehlers des Konzentrationsverhältnisses:**

$$\frac{C_u}{C_o} = \frac{cm_u}{cm_o} \cdot \frac{V_o}{V_u}.$$

Der Fehler des Konzentrationsverhältnisses $\frac{C_u}{C_o}$ setzt sich zu-

[1] Die Temperatur im unteren Teil der Lösungssäule blieb bei einer Veränderung der Temperatur im oberen Teil nahezu konstant.

sammen aus Fehlern, die bei der titrimetrischen (bzw. pyknometrischen Bestimmung von $cm_u$ und $cm_o$ unterlaufen, ferner denjenigen der Volumina $V_u$ und $V_o$ infolge ihrer Bestimmung und Interpolation, und schließlich aus Fehlern, die durch Schwankungen der Temperaturen im oberen und unteren Teil der Lösungssäule bedingt sind. Diejenigen Fehler, die von den titrimetrischen, pyknometrischen usw. Meßmethoden herrühren, werden prozentual um so größer, je verdünnter die untersuchte Lösung ist, da von einer Schicht der Lösungssäule immer nur dieselbe Zahl Kubikzentimeter zur Konzentrationsbestimmung zu Verfügung steht.

Bei verdünnten Lösungen ist die Konzentrationsverschiebung nahezu unabhängig von der Größe der Temperaturdifferenz. Kleine Schwankungen der Temperaturen im abgekühlten und erwärmten Teil der Lösungssäule werden daher bei verdünnten Lösungen keinen Einfluß auf die Einstellung des Endzustandes ausüben. — Da die Abhängigkeit der Konzentrationsverschiebung von der Temperaturdifferenz bei konzentrierteren Lösungen im allgemeinen für alle Stoffe verschieden ist, so wird auch der durch Temperaturschwankungen entstehende Fehler bei diesen Lösungen für jeden gelösten Stoff einen anderen Wert haben. Der maximale Fehler des Konzentrationsverhältnisses wird sich daher nur für diejenigen konzentrierteren Lösungen berechnen lassen, bei denen die Abhängigkeit der Verteilung des gelösten Stoffes von der Temperaturdifferenz gemessen ist.

Zur Berechnung des Fehlers des Konzentrationsverhältnisses wurden folgende allgemeine Beziehungen benutzt.

Es sei:

$C_u$ die Konzentration des abgekühlten unteren Teiles der Lösung,

$C_o$ diejenige des erwärmten oberen Teiles,

$t^0$ die Temperatur bei der Messung der Konzentrationen,

$m_u$ die Konzentration des unteren Teiles der Lösungssäule bei $t^0$,

$m_o$ diejenige des oberen Teiles bei $t^0$, wobei als Einheit die Konzentration der ursprünglichen Lösung bei $t^0$ betrachtet werden möge,

$V_o$ das Volumen des oberen Teiles,

$V_u$ das des unteren Teiles, wenn als Einheit das Volumen bei $19.5^0$ gewählt wird.

Dann ist:

(4) $$\frac{C_u}{C_o} = \frac{m_u}{m_o} \cdot \frac{V_0}{V_u} = f(m_u, m_o, V_o, V_u).$$

Das vollständige Differential dieser Gleichung ist:

$$d\frac{C_u}{C_o} = \frac{\partial f}{\partial m_u} \cdot dm_u + \frac{\partial f}{\partial m_o} \cdot dm_o + \frac{\partial f}{\partial V_o} \cdot dV_o + \frac{\partial f}{\partial V_u} \cdot dV_u.$$

oder:

$$d\frac{C_u}{C_o} = \frac{1}{m_o} \cdot \frac{V_0}{V_u} dm_u - \frac{m_u}{m_o^2} \cdot \frac{V_o}{V_u} \cdot dm_o + \frac{m_u}{m_o} \cdot \frac{1}{V_u} \cdot dV_o - \frac{m_u}{m_o} \cdot \frac{V_o}{V_u^2} \cdot dV_u.$$

Unter Benutzung von Gleichung (4) ergibt sich:

$$(5) \qquad d\frac{C_u}{C_o} = \frac{1}{m_o} \cdot \frac{V_o}{V_u} dm_u - \frac{C_u}{C_o}\left(\frac{1}{m_o} dm_o + \frac{1}{V_u} \cdot dV_u\right) + \frac{1}{V_u} \cdot \frac{m_u}{m_o} dV_o.$$

Diese Gleichung gestattet, denjenigen Fehler zu berechnen, der entsteht, wenn die Abweichungen $dm_o$ und $dm_u$, ferner auch $dV_o$ und $dV_u$ positives Vorzeichen haben. Den maximalen Fehler erhält man aber offenbar dann, wenn sowohl $dm_o$ und $dm_u$ als auch $dV_o$ und $dV_u$ entgegengesetzte Vorzeichen haben. Die Gleichung für den maximalen Fehler nimmt dann die Form an:

$$d\frac{C_u}{C_o} = \frac{1}{m_o} \cdot \frac{V_o}{V_u} \cdot dm_u + \frac{C_u}{C_o}\left(\frac{1}{m_o} \cdot dm_0 + \frac{1}{V_u} dV_u\right) + \frac{1}{V_u} \cdot \frac{m_u}{m_o} \cdot dV_o$$

oder wenn man in erster Annäherung $dm_u = dm_o = dm$ und $dV_u = dV_o = dV$ setzt, so folgt:

$$(6) \qquad d\frac{C_u}{C_o} = \frac{1}{m_o} \cdot dm\left(\frac{V_o}{V_u} + \frac{C_u}{C_o}\right) + \frac{1}{V_u} dV\left(\frac{C_u}{C_o} + \frac{m_u}{m_o}\right).$$

Für verdünnte Lösungen ist $dm$ lediglich als ein Fehler anzusehen, der von der Bestimmung der Konzentration herrührt, da für diese Lösungen die auftretenden kleinen Temperaturschwankungen ohne merklichen Einfluß auf die Verteilung des gelösten Stoffes sind. Der maximale Fehler tritt bei den titrimetrischen Methoden auf; er beträgt schätzungsweise $dm = 0.1\,\%$. Wenn ferner $dV$ schätzungsweise $0.01\,\%$ ist, so ergibt sich für den maximalen Fehler des Konzentrationsverhältnisses bei verdünnten Lösungen der Wert $0.24\,\%$.

Da die Abhängigkeit der Konzentrationsverschiebung von der Größe der Temperaturdifferenz für Lösungen von Rohrzucker von mir bestimmt wurde und infolgedessen die durch Schwankungen der Temperaturen im oberen und unteren Teil der Lösungssäule entstehenden Fehler berücksichtigt werden konnten, läßt sich der maximale Fehler für konzentriertere Lösungen von Rohrzucker berechnen.

Wenn im oberen und unteren Teil der Lösungssäule Temperaturschwankungen in einem Intervall von 0.5° angenommen werden, so ergibt sich bei 1.58 normalen Lösungen von Rohrzucker $dm$ zu 0.26% und der maximale Fehler des Konzentrationsverhältnisses zu ca. 0.7%. Es wird sich also eine um so geringere Übereinstimmung bei zwei Versuchen mit gleichkonzentrierten Lösungen von Rohrzucker erreichen lassen, je größer ihre ursprüngliche Konzentration ist.

### Resultate der Versuche.

Um meine Versuchsergebnisse mit den Soretschen vergleichen zu können, wurde die Temperatur des oberen Teiles der Lösungssäule bei Lösungen in Wasser zunächst zu 68° gewählt; die des unteren Teiles betrug 10°, so daß der Quotient aus den absoluten

Tabelle 3.

NaCl in Wasser gelöst.

$\frac{T_o}{T_u} = 1.205.$

| g-Äquivalente NaCl auf 1000 g Wasser | I $\frac{cm_{10°}}{cm_{68°}}$ ↑ | II $\frac{cm_{10°}}{cm_{68°}}$ ↓ | Mittel aus I und II | $\frac{V_{68°}*}{V_{10°}}$ | $\frac{C_{10°}}{C_{68°}}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0.01 | | | | 1.0213 | 1.016 |
| 0.10 | $\frac{100.24}{99.67}$ | $\frac{100.04}{99.70}$ | 1.0046 ±12 | 1.0215 | 1.026 |
| 0.20 | $\frac{201.11}{198.26}$ | $\frac{201.00}{198.61}$ | 1.0132 ±12 | 1.0217 | 1.035 |
| 0.40 | $\frac{40.35}{39.39}$ | $\frac{40.40}{39.37}$ | 1.0253 ±9 | 1.0222 | 1.048 |
| 0.60 | $\frac{61.02}{58.81}$ | $\frac{60.94}{58.85}$ | 1.0365 ±10 | 1.0227 | 1.060 |
| 0.80 | $\frac{81.47}{78.42}$ | $\frac{81.55}{78.33}$ | 1.0400 ±11 | 1.0231 | 1.064 |
| 1.20 | $\frac{122.91}{116.62}$ | $\frac{122.80}{116.73}$ | 1.0528 ±12 | 1.0239 | 1.078 |
| 1.60 | $\frac{164.54}{155.40}$ | $\frac{164.81}{154.41}$ | 1.0599 ±11 | 1.0247 | 1.086 |
| 2.40 | $\frac{123.70}{115.85}$ | $\frac{123.65}{116.16}$ | 1.0666 ±17 | 1.0257 | 1.094 |
| 3.20 | $\frac{165.32}{154.21}$ | $\frac{164.96}{154.24}$ | 1.0708 ±13 | 1.0264 | 1.099 |
| 3.60 | $\frac{185.66}{174.30}$ | $\frac{186.44}{173.50}$ | 1.0715 ±21 | 1.0266 | 1.101 |

* Die Volumina $V_{68°}$ und $V_{10°}$ sind für die Lösungen von NaCl, KCl und LiCl in Wasser durch graphische Interpolation aus den Angaben von Kremers, *Ann. d. Phys. u. Chem.* **176**, 408, 409 erhalten.

Tabelle 4.

KCl in Wasser gelöst.

$\frac{T_o}{T_u} = 1.205.$

| g-Äquivalente KCl auf 1000 g Wasser | I $\frac{cm_{10°}}{cm_{68°}}$ ↑ | II $\frac{cm_{10°}}{cm_{68°}}$ ↓ | Mittel aus I und II | $\frac{V_{68°}}{V_{10°}}$ | $\frac{C_{10°}}{C_{68°}}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0.10 | $\frac{100.64}{99.30}$ | $\frac{100.59}{99.11}$ | 1.0142 ±7 | 1.0214 | 1.036 |
| 0.20 | $\frac{202.44}{197.48}$ | $\frac{202.34}{197.81}$ | 1.0240 ±11 | 1.0215 | 1.046 |
| 0.40 | $\frac{40.58}{39.23}$ | $\frac{40.66}{39.23}$ | 1.0354 ±11 | 1.0219 | 1.058 |
| 0.50 | $\frac{50.96}{48.95}$ | $\frac{50.85}{48.94}$ | 1.0400 ±10 | 1.0221 | 1.063 |
| 0.80 | $\frac{82.01}{77.90}$ | $\frac{81.93}{78.05}$ | 1.0512 ±16 | 1.0226 | 1.075 |
| 1.00 | $\frac{102.14}{96.77}$ | $\frac{102.23}{96.62}$ | 1.0569 ±11 | 1.0229 | 1.081 |
| 1.60 | $\frac{82.77}{77.28}$ | $\frac{82.70}{77.39}$ | 1.0699 ±13 | 1.0235 | 1.095 |
| 2.00 | $\frac{103.50}{96.60}$ | $\frac{103.80}{96.68}$ | 1.0726 ±11 | 1.0237 | 1.098 |
| 2.50 | $\frac{129.16}{119.85}$ | $\frac{129.09}{120.15}$ | 1.0760 ±16 | 1.0241 | 1.102 |
| 3.20 | $\frac{166.10}{154.16}$ | $\frac{166.45}{154.12}$ | 1.0795 ±21 | 1.0244 | 1.106 |

Temperaturen des oberen und unteren Teiles der Lösungssäule wieder denselben Wert hat wie bei Soretꜱ Versuchen. — Die Einzelheiten über die Versuche mit Lösungen in Wasser sind in den Tabellen 3—9 angegeben.

$cm_{10°}$ bedeutet dabei wieder die bei der Titration direkt gefundene Anzahl von Kubikzentimeter einer Normallösung auf 10 ccm des unteren Teiles der Lösungssäule; $cm_{68°}$ diejenige auf 10 ccm des oberen Teiles der Lösungssäule. Unter I sind die Quotienten aus $cm_{10°}$ und $cm_{65°}$ für den Fall mitgeteilt, daß sich die Konzentration durch Anlegen eines Temperaturgefälles an eine homogene Lösungssäule ändert, während unter II diejenigen Quotienten aus $cm_{10°}$ und $cm_{65°}$ angegeben sind, die sich für den Endzustand ergaben, wenn man von einer Lösungssäule ausging, in der bereits ein Konzentrationsgefälle[1] hergestellt war. Die Zahlen unter I beziehen sich also auf eine Einstellung des Endzustandes bei Wanderung

[1] Vgl. S. 11. 12.

Tabelle 5.

LiCl in Wasser gelöst.

$\frac{T_0}{T_u} = 1.205.$

| g-Äquivalente LiCl auf 1000 g Wasser | I $\frac{cm_{10^0}}{cm_{68^0}}$ ↑ | II $\frac{cm_{10^0}}{cm_{65^0}}$ ↓ | Mittel aus I und II | $\frac{V_{68^0}}{V_{10^0}}$ | $\frac{C_{10^0}}{C_{68^0}}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0.01 | | | | 1.0213 | 1.032 |
| 0.10 | $\frac{100.58}{99.47}$ | $\frac{100.50}{99.49}$ | 1.0107 ±5 | 1.0212 | 1.032 |
| 0.20 | $\frac{201.00}{199.26}$ | $\frac{201.08}{198.93}$ | 1.0098 ±11 | 1.0211 | 1.031 |
| 0.40 | $\frac{40.25}{39.78}$ | $\frac{40.21}{39.82}$ | 1.0108 ±11 | 1.0210 | 1.032 |
| 0.60 | $\frac{60.37}{59.71}$ | $\frac{60.31}{59.76}$ | 1.0101 ±10 | 1.0209 | 1.031 |
| 0.80 | $\frac{80.38}{79.71}$ | $\frac{80.40}{79.61}$ | 1.0091 ±8 | 1.0207 | 1.030 |
| 1.20 | $\frac{120.70}{119.47}$ | $\frac{120.56}{119.58}$ | 1.0092 ±11 | 1.0206 | 1.030 |
| 1.60 | $\frac{160.88}{159.28}$ | $\frac{160.92}{159.06}$ | 1.0104 ±10 | 1.0204 | 1.031 |
| 2.40 | $\frac{120.60}{119.41}$ | $\frac{120.85}{119.43}$ | 1.0109 ±10 | 1.0199 | 1.031 |
| 3.20 | $\frac{160.90}{159.08}$ | $\frac{160.67}{159.15}$ | 1.0105 ±10 | 1.0193 | 1.030 |
| 4.80 | $\frac{241.39}{238.87}$ | $\frac{241.56}{238.60}$ | 1.0115 ±10 | 1.0183 | 1.031 |

des gelösten Stoffes vom heißen Teil zum kalten Teil der Lösungssäule, die unter II auf eine solche vom kalten zum heißen Teil, worauf auch die Pfeile in den Tabellen hindeuten. — Bei dem Mittelwert aus I und II sind die Differenzen desselben von den wirklich gefundenen Quotienten in Zehntausendstel angegeben. Es zeigt sich, daß dieselben in vielen Fällen mit steigender Konzentration anwachsen.

Die Konzentrationen von LiCl-, NaCl- und KCl-Lösungen wurden durch Titration mit $AgNO_3$-Lösung bestimmt, wobei Kaliumchromat als Indikator diente. Bei Versuchen mit 0.01 normalen Lösungen wurden die Konzentrationen jedoch mittels Leitfähigkeitsbestimmungen gemessen, da die titrimetrische Methode bei dieser Verdünnung zu ungenaue Werte ergab.

Das in den Tabellen 3—9 mitgeteilte Versuchsmaterial ist in Fig. 5 zu übersehen.

Tabelle 6.

HCl in Wasser gelöst.

$\frac{T_o}{T_u} = 1.205.$

| g-Äquivalente HCl auf 1000 g Wasser | I* $\frac{cm_{10°}}{cm_{68°}}$ ↑ | II $\frac{cm_{10°}}{cm_{68°}}$ ↓ | Mittel aus I und II | $\frac{V_{68°}}{V_{10°}}$ ** | $\frac{C_{10°}}{C_{68°}}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0.01 | | | | 1.0213 | 1.128 |
| 0.10 | 105.04 / 95.26 | 104.85 / 95.26 | 1.1017 ±11 | 1.0213 | 1.125 |
| 0.20 | 208.45 / 189.10 | 208.56 / 189.50 | 1.1016 ±10 | 1.0214 | 1.125 |
| 0.40 | 208.45 / 190.24 | 208.39 / 189.89 | 1.0966 ±9 | 1.0215 | 1.120 |
| 0.80 | 83.02 / 76.79 | 83.00 / 76.85 | 1.0806 ±6 | 1.0217 | 1.114 |
| 1.20 | 124.75 / 115.15 | 124.82 / 115.02 | 1.0843 ±9 | 1.0219 | 1.108 |
| 1.60 | 116.15 / 153.85 | 166.01 / 153.86 | 1.0792 ±8 | 1.0221 | 1.103 |
| 2.40 | 124.58 / 115.69 | 124.70 / 115.62 | 1.0777 ±9 | 1.0226 | 1.102 |
| 3.20 | 166.05 / 153.89 | 165.90 / 154.01 | 1.0781 ±9 | 1.0231 | 1.103 |
| 4.80 | 248.90 / 231.46 | 249.12 / 231.41 | 1.0759 ±6 | 1.0242 | 1.102 |

* Die Titration wurde mit NaOH-Lösung und Phenolphthalein als Indikator ausgeführt. ** *Ann. d. Phys. u. Chem.* **184** (1859), 142.

Tabelle 7.

$SrCl_2$ in Wasser gelöst.

$\frac{T_o}{T_u} = 1.205.$

| g-Äquivalente $SrCl_2$ auf 1000 g Wasser | I $\frac{cm_{10°}}{cm_{68°}}$ ↑ | II $\frac{cm_{10°}}{cm_{68°}}$ ↓ | Mittel aus I und II | $\frac{V_{68°}}{V_{10°}}$ * | $\frac{C_{10°}}{C_{68°}}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0.10 | 103.02 / 97.34 | 102.95 / 97.44 | 1.0575 ±9 | 1.0214 | 1.080 |
| 0.20 | 205.70 / 194.18 | 205.94 / 194.45 | 1.0603 ±10 | 1.0215 | 1.083 |
| 0.40 | 41.60 / 38.71 | 41.52 / 38.70 | 1.0737 ±8 | 1.0218 | 1.097 |
| 0.80 | 83.01 / 76.80 | 83.21 / 76.72 | 1.0819 ±11 | 1.0223 | 1.106 |
| 1.60 | 167.65 / 152.69 | 167.40 / 152.60 | 1.0975 ±5 | 1.0233 | 1.123 |
| 3.20 | 168.07 / 151.20 | 167.73 / 153.30 | 1.1026 ±13 | 1.0248 | 1.130 |

* Kremers, *Ann. d. Phys. u. Chem.* **181**, 1858.

Tabelle 8.

Essigsäure in Wasser gelöst.

$$\frac{T_0}{T_u} = 1.203.$$

| g-Äquivalente Essigsäure auf 1000 g Wasser | I* $\frac{cm_{10.5^0}}{cm_{68^0}}$ ↑ | II $\frac{cm_{10.5^0}}{cm_{68^0}}$ ↓ | Mittel aus I und II | $\frac{V_{68^0}}{V_{10.5^0}}$ ** | $\frac{C_{10.5^0}}{C_{68^0}}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0.01 | $\frac{10.18}{9.80}$ | $\frac{10.19}{9.83}$ | 1.0380 ±11 | 1.0212 | 1.060 |
| 0.10 | $\frac{104.44}{96.01}$ | $\frac{104.34}{96.08}$ | 1.0869 ±9 | 1.0213 | 1.110 |
| 1.00 | $\frac{105.54}{94.60}$ | $\frac{105.74}{94.55}$ | 1.1170 ±8 | 1.0233 | 1.143 |
| 2.00 | $\frac{212.09}{189.20}$ | $\frac{212.18}{189.11}$ | 1.1215 ±5 | 1.0263 | 1.151 |
| 3.00 | $\frac{158.85}{141.77}$ | $\frac{158.60}{141.80}$ | 1.1195 ±10 | 1.0299 | 1.153 |
| 4.00 | $\frac{211.95}{188.90}$ | $\frac{211\ 60}{189.05}$ | 1.1207 ±14 | 1.0336 | 1.158 |

* Die Titration wurde mit NaOH-Lösung ausgeführt, wobei Phenolphthalein als Indikator diente.

** Die Volumina der Lösungen, bei denen keine Literaturangaben gemacht sind, wurden von mir selbst bestimmt.

Aus der Fig. 5 geht hervor, daß eine recht gute Übereinstimmung mit den Soretschen Bestimmungen für Lösungen von LiCl, ferner für ca. 1.0- und 2.0-norm. Lösungen von NaCl und 2.2- und 3.3-norm. Lösungen von KCl gefunden wurde, daß dagegen bei konzentrierteren Lösungen von NaCl und ca. 1.5-norm. Lösungen von KCl sich für das Konzentrationsverhältnis Abweichungen bis zu 2% ergaben, die vielleicht darauf zurückzuführen sind, daß bei den Soretschen Versuchen bei der Abtrennung der verschieden temperierten Lösungsschichten teilweise Vermischung derselben stattgefunden hat.

Arrhenius hat die Verteilung der Konzentration für die Temperaturen von 67° im oberen Teil und 27° im unteren Teil der Lösungssäule bestimmt, während bei den in dieser Arbeit angestellten Versuchen der obere Teil im allgemeinen auf 68° und der untere Teil auf 10° gehalten wurde. Wenn daher der Vergleich mit den von Arrhenius gefundenen Resultaten wegen dieser Verschiedenheit der Temperaturen sich auch nicht genau durchführen läßt, so ergibt sich doch folgende Übereinstimmung. Bei 0.1-norm. Lösungen von Essigsäure in Wasser ist die Konzentrationsverschie-

Tabelle 9.

Rohrzucker in Wasser gelöst.

$$\frac{T_o}{T_u} = 1.205.$$

| g-Äquivalente Rohrzucker auf 1000 g Wasser | g Rohrzuck. auf 100 g Wasser i. d. unt. Teil d. Lösungssäule * / g Rohrzuck. auf 100 g Wasser i. d. ober. Teil d. Lösungssäule | | Mittel aus I und II | $\frac{V_{68°}}{V_{10°}}$ ** | $\frac{C_{10°}}{C_{68°}}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| | I | II | | | |
| 0.0292 | 1.000 / 1.000 | 1.000 / 1.000 | 1.000 ±4 | 1.0210 | 1.021 |
| 0.0876 | 3.020 / 2.976 | 3.026 / 2.975 | 1.016 ±13 | 1.0216 | 1.038 |
| 0.2044 | 7.141 / 6.866 | 7.128 / 6.865 | 1.039 ±9 | 1.0219 | 1.062 |
| 0.4088 | 14.452 / 13.560 | 14.487 / 13.565 | 1.0669 ±11 | 1.0226 | 1.091 |
| 0.7884 | 28.331 / 25.709 | 28.288 / 25.707 | 1.1012 ±8 | 1.0234 | 1.127 |
| 0.9928 | 35.818 / 32.095 | 35.911 / 32.098 | 1.1174 ±14 | 1.0238 | 1.144 |
| 1.5768 | 57.609 / 50.512 | 57.293 / 50.403 | 1.1386 ±19 | 1.0249 | 1.167 |

* Der Gehalt an Rohrzucker im oberen und unteren Teil der Lösungssäule wurde pyknometrisch bestimmt. Als Pyknometer diente ein 10 ccm fassendes Glaskölbchen mit gut eingeschliffenem, in seiner Mitte fein durchbohrtem Glasstopfen. Das spezifische Gewicht der Rohrzuckerlösungen wurde nach der Formel: $S = s\,\frac{p_2 - p - \Delta}{p_1 - p - \Delta}$ berechnet, wo $p$ das Gewicht des leeren Pyknometers, $p_1$ das des Pyknometers mit Wasser, $p_2$ das des Pyknometers mit Rohrzuckerlösung, $\Delta$ den Auftrieb der atmosphärischen Luft und $s$ die Dichte des Wassers bezeichnet. Das spezifische Gewicht $S$ konnte bis auf 0.00001 g genau bestimmt werden. Da nun bei einer Vergrößerung des spezifischen Gewichtes um ca. 0.004 g der Gehalt an Rohrzucker auf 100 g Wasser sich höchstens um 1 mg vergrößert, so ergibt sich daraus für den Gehalt an Rohrzucker eine Ganauigkeit bis auf: $\frac{1 \times 0.00001}{0.004} = 0.0025$ g.

** Landolt Börnstein, 4. Aufl., S. 311.

bung nahezu unabhängig von der Größe der Temperaturdifferenz, wie die in Fig. 9 dargestellten Versuchsergebnisse zeigen. Man kann daher bei dieser Konzentration den in dieser Arbeit für das Konzentrationsverhältnis $\frac{C_u}{C_o}$ gefundenen Wert mit dem von Arrhenius gefundenen direkt vergleichen. Arrhenius fand: $\frac{C_{27°}}{C_{67°}} = 1.10$.

Von mir wurde gefunden: $\frac{C_{10.5^0}}{C_{68^0}} = 1.11$. Beide Werte stimmen also gut überein. — ARRHENIUS hatte ferner gefunden, daß bei den

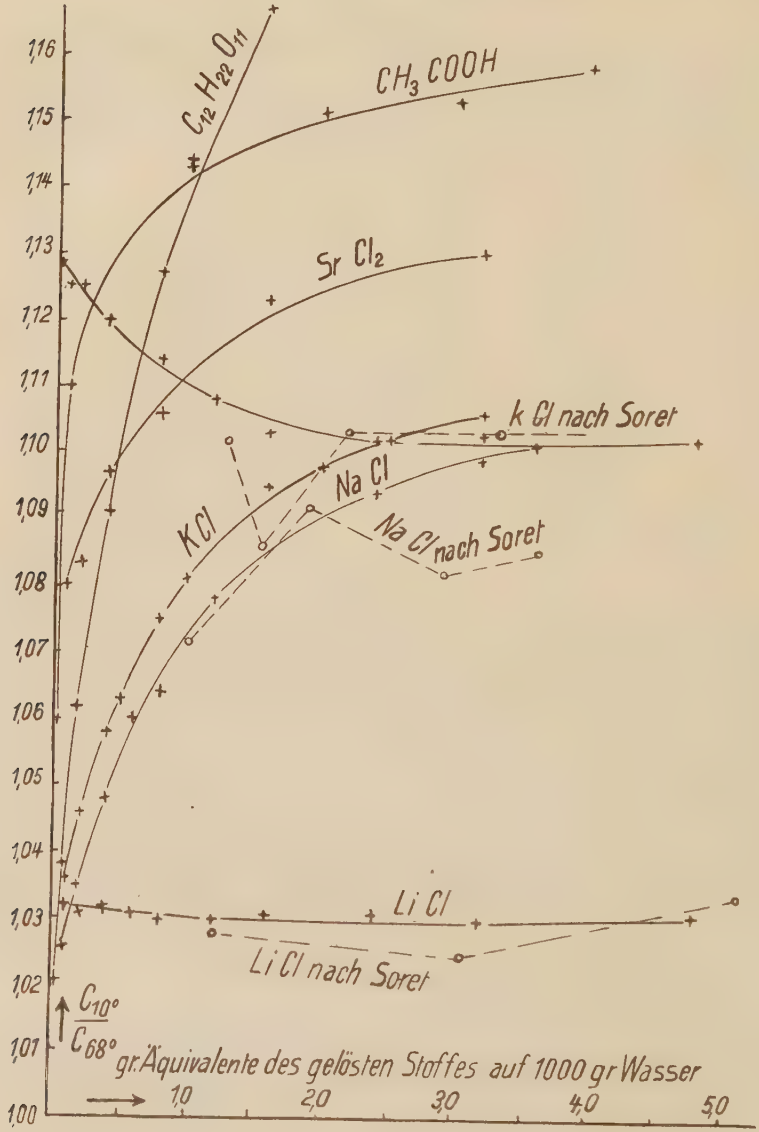


Fig. 5.

Lösungen von NaOH, $HNO_3$ und $CuSO_4$ in Wasser das Konzentrationsverhältnis $\frac{C_u}{C_o}$ sich mit steigender Verdünnung verkleinert,

während es sich nur bei Lösungen von HCl in Wasser mit steigender Verdünnung vergrößert. Dieses Resultat stimmt mit dem von mir gefundenen überein. Auch ich fand, daß das Konzentrationsverhältnis $\frac{C_u}{C_o}$ sich im allgemeinen mit steigender Verdünnung verkleinert (NaCl, KCl, $SrCl_2$, $CH_3COOH$ und $C_{12}H_{22}O_{11}$ in Wasser), daß es sich dagegen nur bei Lösungen von HCl in Wasser mit steigender Verdünnung vergrößert.

Das Resultat meiner Messuungen ist ein sehr überraschendes. Man mußte wohl mit VAN'T HOFF erwarten, daß das Konzentrationsverhältnis $\frac{C_u}{C_o}$ sich mit steigender Verdünnung immer mehr dem umgekehrten Verhältnis der entsprechenden absoluten Temperaturen $\frac{T_o}{T_u}$ nähern würde. Das Umgekehrte zeigt sich. Je kleiner die ursprüngliche Konzentration einer Lösung ist, um so mehr nähert sich der Quotient aus den Konzentrationen im abgekühlten und erwärmten Teil der Lösungssäule dem Werte 1. Es ist aus dem Verlauf der Kurven in Fig. 5 zu schließen, daß bei unendlicher Verdünnung überhaupt keine Konzentrationsverschiebung eintritt.

Bei Lösungen von LiCl bleibt das Konzentrationsverhältnis für alle Konzentrationen nahezu konstant und bei Lösungen von HCl vergrößert es sich mit zunehmender Verdünnung. Aber vielleicht ließe sich auch bei diesen Lösungen bei noch größeren Verdünnungen eine Annäherung des Konzentrationsverhältnisses an den Wert 1 feststellen.

Bei den Lösungen von LiCl, NaCl, KCl und $SrCl_2$ ist die Konzentrationsverschiebung um so größer, je größer das Molekulargewicht des gelösten Stoffes ist. Eine quantitative Formulierung der Abhängigkeit der Konzentrationsverschiebung von der Natur des gelösten Stoffes ist jedoch wegen der Kompliziertheit der vorliegenden Verhältnisse und dem vielleicht doch noch zu geringen Versuchsmaterial kaum möglich.

### Lösungen in anderen Lösungsmitteln.

Bekanntlich ist das Wasser ein Gemenge mehrerer Molekülarten, wie aus den Temperaturkoeffizienten seiner molekularen Oberflächenspannung [1] und aus seiner Volumenfläche [2] hervorgeht. Da

[1] EÖTVÖS, *Wied. Ann.* **27** (1886), 452. — RAMSAY, SHIELDS, *Ztschr. f. phys. Chem.* **12** (1893), 433.

[2] G. TAMMANN, *Ztschr. f. phys. Chem.* **84** (1913), 293.

ferner bei Lösungen von Salzen in Wasser Ionen entstehen, außerdem noch hydratisierte Moleküle in diesen Lösungen vorhanden sein können, so sind wohl gerade die Lösungen der Salze in Wasser so komplizierte Molekülsysteme, daß man mit Rücksicht hierauf kaum erwarten darf, daß in diesen Lösungen übersichtliche Verhältnisse vorliegen. Es war daher erwünscht, wenigstens eine Lösung, deren Lösungsmittel eine nichtassoziierte normale Flüssigkeit ist, und deren gelöster Stoff, nach seiner Siedepunktserhöhung zu urteilen, das normale Molekulargewicht hat, auf ihr Verhalten bei Anlegung eines Temperaturgefälles zu untersuchen. — Aus den Siedepunktsbestimmungen von Beckmann[1] geht hervor, daß Benzil in Benzol gelöst bei ca. 0.05- bis ca. 0.5-norm. Lösungen normales Molekulargewicht hat. Es wurden daher mit diesen Lösungen eine Reihe von Versuchen angestellt, deren Resultate in Tabelle 10 (Fig. 6) mitgeteilt sind.

Es war ferner von Interesse, zu prüfen, welchen Einfluß das Lösungsmittel auf die Verteilung des gelösten Stoffes hat. Zu diesem Zwecke wurden, da Lösungen von Essigsäure und Lithiumchlorid in Wasser untersucht waren, Versuche mit Lösungen von Essigsäure in Nitrobenzol und Lithiumchlorid in Aceton angestellt. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in den Tabellen 11 und 12 und den entsprechenden Figg. 7 und 8 angegeben.

Da bei den Versuchen mit nichtwässerigen Lösungen die Temperatur des oberen Teiles der Lösungssäule der Siedetemperatur der Lösungen sehr nahe lag, mußten wegen des merklichen Dampfdruckes geringe Änderungen des Apparates vorgenommen werden. Das Ausflußrohr, das bei Versuchen mit Lösungen in Wasser durch einen eingeschliffenen Hahn verschlossen war, wurde für diese Versuche zur Kapillare ausgezogen und diese vor jedem Versuch zugeschmolzen. Nach Beendigung des Versuches wurde die Lösung durch Abbrechen der Kapillare zum Ausfließen gebracht. Die Schwierigkeit der nötigen genauen Abtrennung der einzelnen Schichten der Lösungssäule wurde durch diese notwendige Änderung vergrößert. Jedoch zeigen die Resultate der Versuche, daß im allgemeinen keine Vergrößerung der Abweichungen zweier Bestimmungen mit gleichkonzentrierten Lösungen dadurch bedingt war. — Während ferner bei den früheren Versuchen das Glasgefäß, in dem sich Heiz- und Kühlspirale befanden, aus zwei Teilen bestand, bestand es bei den nachstehenden Versuchen aus nur einem Teil.

[1] *Ztschr. f. phys. Chem.* **6**, 439; 8, 227; 21, 254.

## Tabelle 10.

Benzil in Benzol gelöst.

$$\frac{T_0}{T_u} = 1.221.$$

| g-Äquivalente Benzil auf 1000 g Benzol | Anzahl g Benzil, die in 10 ccm d. unteren Teil. der Lösungssäule enth. sind.* / Anzahl g Benzil, die in 10 ccm d. oberen Teiles d. Lösungssäule enthalt. sind. | | Mittel aus I und II | $\frac{V_{75°}}{V_{10°}}$ | $\frac{C_{12°}}{C_{75°}}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| | I | II | | | |
| 0.01 | 0.0180 / 0.0190 | 0.0177 / 0.0187 | 0.9461 ±9 | 1.0760 | 1.018 |
| 0.05 | 0 0907 / 0.0946 | 0.0908 / 0.0950 | 0.9573 ±11 | 1.0759 | 1.040 |
| 0.10 | 0.1832 / 0.1859 | 0.1833 / 0.1861 | 0.9853 ±2 | 1.0758 | 1.060 |
| 0.20 | 0.3717 / 0.3676 | 0 3712 / 0.3680 | 1.0099 ±13 | 1.0754 | 1.086 |
| 0.30 | 0.5595 / 0.5492 | 0.5600 / 0.5489 | 1.0195 ±8 | 1.0750 | 1.096 |
| 0.40 | 0.7467 / 0.7310 | 0.7481 / 0.7302 | 1.0237 ±8 | 1.0745 | 1.100 |
| 0.60 | 1.1307 / 1.0985 | 1.1283 / 1.0992 | 1.0279 ±14 | 1.0731 | 1.108 |

* Die Konzentrationen des abgekühlten und erwärmten Teiles der Lösungssäule wurden durch Verdampfen des Lösungsmittels an der Luft und Wägen des Rückstandes bestimmt.

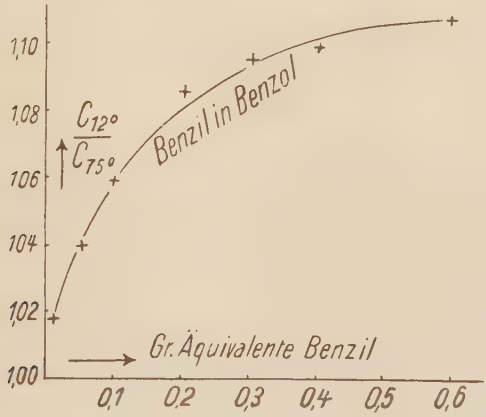


Fig. 6.

Tabelle 11.

LiCl in Aceton gelöst.

$\frac{T_0}{T_u} = 1.151.$

| g-Äquivalente LiCl auf 1000 ccm Aceton bei 15° | I $\frac{cm_{12°}}{cm_{55°}}$ * ↑ | II $\frac{cm_{12°}}{cm_{55°}}$ ↓ | Mittel aus I und II | $\frac{V_{55°}}{V_{12°}}$ | $\frac{C_{12°}}{C_{55°}}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0.10 | $\frac{100.74}{99.31}$ | $\frac{100.54}{99.39}$ | 1.0130 ±14 | 1.0622 | 1.076 |
| 0.20 | $\frac{204.24}{196.20}$ | $\frac{204.35}{196.11}$ | 1.0415 ±5 | 1.0619 | 1.106 |
| 0.40 | $\frac{41.40}{38.70}$ | $\frac{41.35}{38.75}$ | 1.0685 ±12 | 1.0613 | 1.134 |

* Die Konzentrationen wurden durch Titration mit $AgNO_3$-Lösung unter Benutzung von Kaliumchromat als Indikator bestimmt.

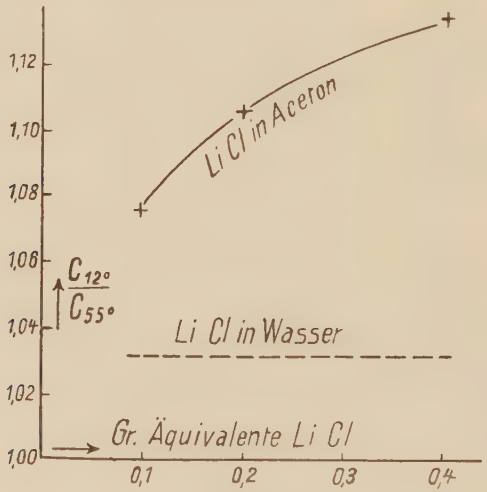


Fig. 7.

Aus der Tabelle 10 (Fig. 6) geht hervor, daß auch bei Lösungen von Benzil in Benzol die Konzentrationsverschiebung bei gleicher Temperaturdifferenz mit steigender Verdünnung der ursprünglichen Lösung abnimmt, so daß sie wahrscheinlich bei außerordentlich verdünnten Lösungen ganz verschwindet. Man darf also sagen, daß die unerwartete Tatsache, daß bei unendlich verdünnten Lösungen in Wasser ein Temperaturgefälle keine Konzentrationsverschiebung hervorrief, auch bei den einfach konstruiertesten Lösungen gefunden ist.

Tabelle 12.

Essigsäure in Nitrobenzol.

$\frac{T_0}{T_u} = 1.206.$

| g-Äquivalente Essigsäure auf 1000ccm Nitrobenzol bei 15° | I $\frac{cm_{11.5°}}{cm_{70°}}$ * ↑ | II $\frac{cm_{11.5°}}{cm_{70°}}$ ↓ | Mittel aus I und II | $\frac{V_{70°}}{V_{11.5°}}$ | $\frac{C_{11.5°}}{C_{70°}}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0.10 | $\frac{98.72}{101.47}$ | $\frac{98.48}{101.50}$ | 0.9716 ±13 | 1.0487 | 1.029 |
| 0.50 | $\frac{49.54}{50.55}$ | $\frac{49.50}{50.60}$ | 0.9791 ±9 | 1.0499 | 1.028 |
| 1.00 | $\frac{98.94}{101.11}$ | $\frac{99.06}{101.01}$ | 0.9796 ±11 | 1.0508 | 1.029 |
| 2.00 | $\frac{198.23}{202.30}$ | $\frac{198.10}{202.41}$ | 0.9793 ±7 | 1.0517 | 1.030 |
| 4.00 | $\frac{197.52}{202.21}$ | $\frac{197.95}{202.15}$ | 0.9780 ±12 | 1.0522 | 1.029 |

* Die Titration wurde mit NaOH-Lösung und Phenolphthalein als Indikator ausgeführt.

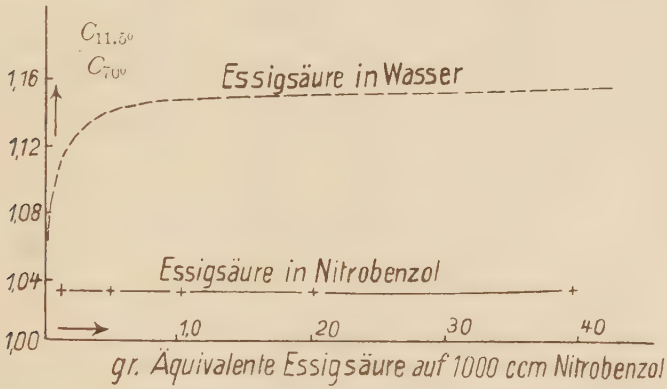


Fig. 8.

Wie verschieden Lösungen desselben gelösten Stoffes in verschiedenen Lösungsmitteln sich verhalten, zeigen die Figg. 7 und 8. Für LiCl in Aceton gelöst ergeben sich größere Werte für das Konzentrationsverhältnis als für Lösungen von LiCl in Wasser. Bei Lösungen von LiCl in Aceton zeigt sich außerdem eine Abnahme des Konzentrationsverhältnisses mit steigender Verdünnung, während bei Lösungen von LiCl in Wasser der Wert des Konzentrationsverhältnisses nahezu konstant bleibt. — Die Lösungen von Essigsäure in Nitrobenzol zeigen umgekehrt erheblich kleinere Konzentrationsverschiebungen als die von Essigsäure in Wasser, und das

Konzentrationsverhältnis ist für Lösungen von Essigsäure in Nitrobenzol nahezu unabhängig von der ursprünglichen Konzentration der Lösung. — Der Einfluß des Lösungsmittels auf die Verteilung des gelösten Stoffes ist ein außerordentlich großer.

**Die Abhängigkeit der Konzentrationsverschiebung von der Größe der angewandten Temperaturdifferenz.**

Von großem Vorteil war es, daß der für die Versuche dieser Arbeit konstruierte Apparat durch Regulierung der elektrischen

Tabelle 13.

Essigsäure in Wasser.

$\frac{T_o}{T_u} = 1.243.$

| g-Äquivalente Essigsäure auf 1000 g Wasser | I $\frac{mc_{11^0}}{cm_{80^0}}$ ↑ | II $\frac{cm_{11^0}}{cm_{80^0}}$ ↓ | Mittel aus I und II | $\frac{V_{80^0}}{V_{11^0}}$ | $\frac{C_{11^0}}{C_{80^0}}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0.01 | 10.22 / 9.85 | 10.19 / 9.84 | 1.0361 ± 14 | 1.0289 | 1.066 |
| 0.10 | 103.89 / 96.29 | 103.95 / 96.15 | 1.0800 ± 11 | 1.0289 | 1.111 |
| 1.00 | 106.13 / 93.01 | 106.12 / 93.11 | 1.1404 ± 7 | 1.0303 | 1.175 |
| 2.00 | 214.82 / 184.30 | 214.94 / 184.02 | 1.1668 ± 12 | 1.0336 | 1.206 |
| 3.00 | 163.20 / 138.01 | 163.08 / 138.32 | 1.1817 ± 18 | 1.0375 | 1.225 |
| 4.00 | 217.00 / 183.00 | 216.71 / 183.20 | 1.1847 ± 15 | 1.0416 | 1.232 |

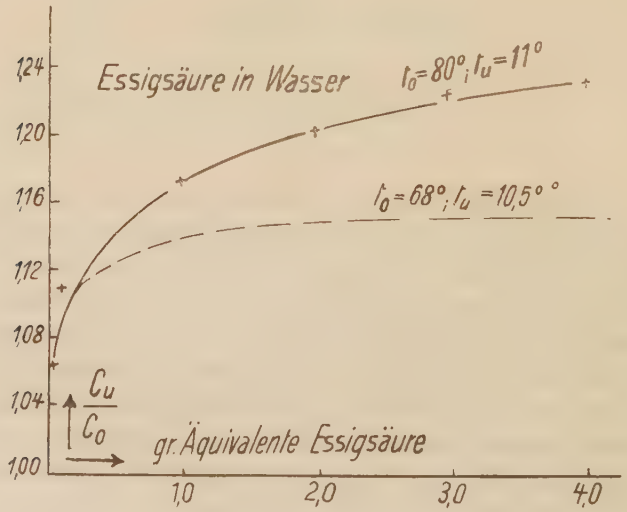


Fig. 9.

Stromstärke mit Leichtigkeit beliebige Temperaturdifferenzen herzustellen gestattete. Die beobachteten Resultate bei veränderten

Tabelle 14.

Rohrzucker in Wasser.

$\frac{T_o}{T_u} = 1.245.$

| g-Äquivalente Rohrzucker auf 100 g Wasser | g Rohrzucker auf 100 g Wasser in dem unt. Teil d. Lösungssäule / g Rohrzucker auf 100 g Wasser in dem ob. Teil d. Lösungssäule | | Mittel aus I und II | $\frac{V_{80°}}{V_{10.5°}}$ | $\frac{C_{10.5°}}{C_{80°}}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| | I | II | | | |
| 0.0292 | 0.998 / 1.002 | 0.997 / 1.003 | 0.9954 ± 9 | 1.0267 | 1.022 |
| 0.0876 | 3.016 / 2.981 | 3.021 / 2.980 | 1.0128 ± 11 | 1.0288 | 1.042 |
| 0.2044 | 7.145 / 6.867 | 7.137 / 6.868 | 1.0398 ± 6 | 1.0290 | 1.070 |
| 0.4088 | 14.528 / 13.439 | 14.499 / 13.440 | 1.0799 ± 11 | 1.0297 | 1.112 |
| 0.7884 | 28.791 / 25.042 | 28.831 / 25.012 | 1.1512 ± 15 | 1.0302 | 1.186 |
| 0.9928 | 36.798 / 31.001 | 36.709 / 31.030 | 1.1850 ± 20 | 1.0304 | 1.222 |
| 1.5768 | 60.107 / 47.500 | 60.371 / 47.491 | 1.2683 ± 21 | 1.0313 | 1.318 |

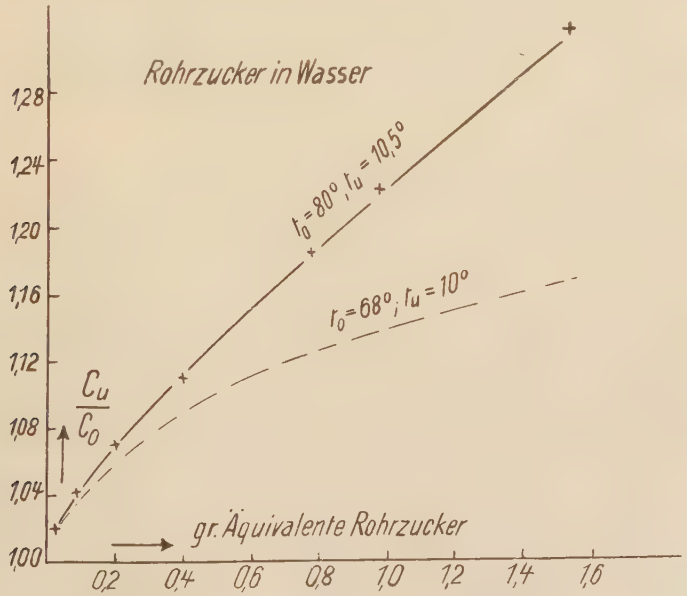


Fig. 10.

Temperaturdifferenzen sind in den Tabellen 13—16 und den entsprechenden Figg. 9—12 wiedergegeben.

Tabelle 15.

LiCl in Wasser.

$\frac{T_o}{T_u} = 1.283.$

| g-Äquivalente LiCl auf 1000 g Wasser | I $\frac{cm_{10°}}{cm_{90°}}$ ↑ | II $\frac{cm_{10°}}{cm_{90°}}$ ↓ | Mittel aus I und II | $\frac{V_{90°}}{V_{10°}}$ | $\frac{C_{10°}}{C_{90°}}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0.10 | 100.05 / 99.96 | 100.02 / 99.95 | 1.0008 ± 1 | 1.0351 | 1.036 |
| 1.00 | 50.04 / 49.98 | 50.03 / 49.96 | 1.0013 ± 1 | 1.0336 | 1.035 |
| 2.00 | 100.05 / 99.95 | 100.97 / 99.97 | 1.0009 ± 1 | 1.0320 | 1.033 |
| 3.00 | 150.04 / 149.95 | 150.02 / 149.97 | 1.0005 ± 1 | 1.0305 | 1.031 |
| 4.00 | 200.00 / 200.20 | 199.90 / 200.14 | 0.9989 ± 1 | 1.0291 | 1.028 |

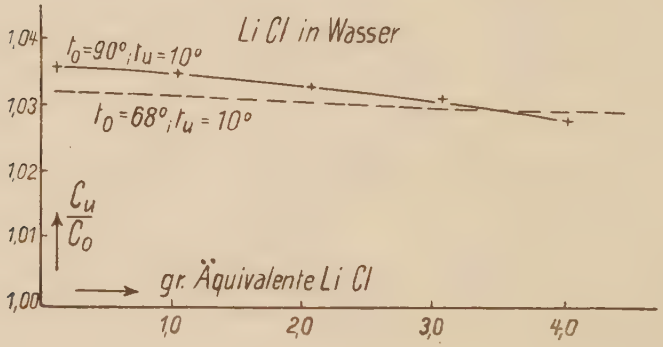


Fig. 11.

Aus diesen Versuchen über die Abhängigkeit der Konzentrationsverschiebung von der Temperaturdifferenz geht folgendes hervor. Bei denjenigen Lösungen, bei denen die Konzentrationsverschiebung bei konstanter Temperaturdifferenz mit zunehmender Konzentration wächst, bringt eine Vergrößerung der Temperaturdifferenz nur eine außerordentlich geringe oder keine Vergrößerung der Konzentrationsverschiebung bei verdünnten Lösungen hervor. In konzentrierteren Lösungen jedoch hat eine Vergrößerung der Temperaturdifferenz eine um so stärkere Vergrößerung des Konzentrationsverhältnisses

Tabelle 16.

Essigsäure in Nitrobenzol.

$\frac{T_o}{T_u} = 1.274.$

| g-Äquivalente Essigsäure auf 1000 ccm Nitrobenzol | I $\frac{cm_{12°}}{cm_{90°}}$ ↑ | II $\frac{cm_{12°}}{cm_{90°}}$ ↓ | Mittel aus I und II | $\frac{V_{90°}}{V_{12°}}$ | $\frac{C_{12°}}{C_{90°}}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0.10 | 97.81 / 102.20 | 97.67 / 102.28 | 0.9560 ±10 | 1.0638 | 1.017 |
| 0.50 | 48.85 / 51.07 | 48.85 / 51.15 | 0.9558 ±7 | 1.0651 | 1.018 |
| 1.00 | 97.69 / 102.40 | 97.85 / 102.31 | 0.9552 ±12 | 1.0652 | 1.018 |
| 2.00 | 195.79 / 204.65 | 195.39 / 204.70 | 0.9556 ±11 | 1.0663 | 1.019 |
| 4.00 | 195.32 / 204.80 | 195.55 / 204.79 | 0.9543 ±6 | 1.0667 | 1.019 |

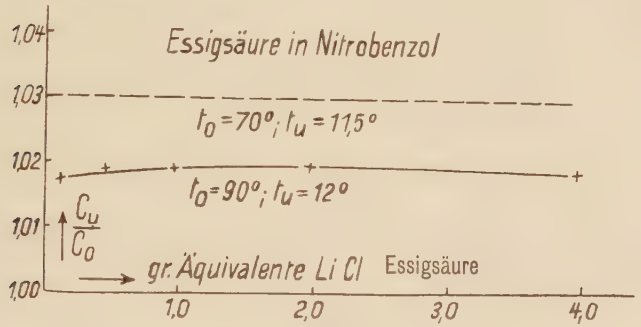


Fig. 12.

$\frac{C_u}{C_o}$ zur Folge, je konzentrierter die ursprüngliche Lösung ist. — Diejenigen Lösungen, bei denen die Verteilung des gelösten Stoffes bei gleicher Temperaturdifferenz nahezu unabhängig von der ursprünglichen Konzentration der Lösung ist, die also in dieser Beziehung eine Ausnahme von der allgemeinen Regel bilden, nehmen auch in bezug auf die Abhängigkeit ihrer Konzentrationsverschiebungen von der Temperaturdifferenz eine Sonderstellung ein. Bei Lösungen von LiCl in Wasser ist das Konzentrationsverhältnis $\frac{C_u}{C_o}$, das sich im Endzustand einstellt, nahezu unabhängig von der Temperaturdifferenz; bei Lösungen von Essigsäure in Nitrobenzol wird es sogar kleiner mit Vergrößerung der Temperaturdifferenz.

**Bemerkungen zu den Resultaten.**

Die einfache VAN'T HOFFsche Theorie reicht nicht aus, um die experimentellen Resultate dieser Arbeit zu erklären. Man sollte eine um so größere Übereinstimmung mit der VAN'T HOFFschen Gleichung: $\frac{C_u}{C_o} = \frac{T_o}{T_u}$ erwarten, je größer die Verdünnung einer Lösung ist, gleichgültig ob der gelöste Stoff im Ionenzustande vorhanden ist oder nicht. Das Umgekehrte zeigt sich. Je größer die Verdünnung einer Lösung wird, um so mehr nähert sich das Konzentrationsverhältnis $\frac{C_u}{C_o}$ dem Werte 1, d. h. um so größer wird die Abweichung von der VAN'T HOFFschen Gleichung. Aus dieser Tatsache muß man schließen, daß die Voraussetzung, die der VAN'T HOFFschen Gleichung zugrunde liegt, nicht richtig sein kann Diese Voraussetzung besagt, daß der osmotische Druck schließlich an allen Stellen der verschieden temperierten Lösungssäule derselbe werden soll. Bezeichnet man den osmotischen Druck mit $p$, die Richtung, in der das Temperaturgefälle besteht, als $x$-Achse, so kann man diese Beziehung auch schreiben:

$$\frac{dp}{dx} = 0 \quad \text{oder:} \quad p = \text{Konst.}$$

Nimmt man an, daß die Gasgesetze unbeschränkt auch bei Lösungen gelten, d. h. daß:

$$p = R \cdot C \cdot T$$

auch bei Lösungen richtig ist, wobei $R$ die Gaskonstante, $C$ die Konzentration der Lösung und $T$ die absolute Temperatur bedeuten, so folgt, da $p$ im Endzustand konstant sein soll:

$$R \cdot C \cdot T = \text{Konst.},$$

oder:

$$C \cdot T = \text{Konst.},$$

d. h.:

$$\frac{C_u}{C_o} = \frac{T_o}{T_u}.$$

Man kann nun annehmen, daß die Bedingung $\frac{dp}{dx} = 0$, die zu der VAN'T HOFFschen Gleichung führt, nicht richtig ist, und zwar aus folgendem Grunde.

In jeder Lösung herrschen zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff anziehende Kräfte. G. Tammann[1] hat gezeigt, daß diese Kräfte in vielen Lösungen bei Änderung der Temperatur sich merklich ändern, und hat daraus geschlossen, daß aus dieser Veränderung der $\Delta K$-Werte, die in nicht zu konzentrierten Lösungen ein Maß für die Attraktion zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff darstellen, bei der Verteilung des gelösten Stoffes unter der Wirkung eines Temperaturgefälles eine nach der einen oder anderen Seite gerichtete Kraft resultieren müsse; und man gelangt so zu der Gleichung:

$$\frac{C_u}{C_o} = \frac{T_o}{T_u} \cdot \frac{\Delta K_u}{\Delta K_o}.$$

Quantitativ stimmt diese Gleichung zwar nicht mit der Erfahrung überein. Zieht man jedoch aus der rechten Seite dieser Gleichung die Wurzel:

$$\frac{C_u}{C_o} = \sqrt{\frac{T_o}{T_u} \cdot \frac{\Delta K_u}{\Delta K_o}},$$

so ergibt sich ein ziemlich befriedigender Anschluß an die Erfahrung.

Es ist auf den ersten Blick sehr auffallend, daß das Konzentrationsverhältnis $\frac{C_u}{C_o}$ bei Lösungen von LiCl in Wasser äußerst klein ist im Vergleich zu dem bei allen anderen Lösungen in Wasser gefundenen, und daß es sich ferner als nahezu unabhängig von der ursprünglichen Konzentration der Lösung und von der Größe der angewandten Temperaturdifferenz erweist, während alle anderen Lösungen in Wasser eine mehr oder minder große Abhängigkeit von diesen beiden Faktoren zeigen. Bei konzentrierteren Lösungen von LiCl gibt nun eine Betrachtung der Veränderung des $\Delta K$-Wertes mit der Temperatur sofort Aufschluß über diese Verhältnisse. Der $\Delta K$-Wert wächst bei diesen Lösungen mit steigender Temperatur. Es resultiert daraus eine Kraft, die einer Konzentrationsverschiebung des gelösten Stoffes vom heißeren zum kälteren Teil der Lösungssäule entgegenwirkt. Die Konzentrationsverschiebung wird daher bei Lösungen von LiCl in Wasser jedenfalls nicht so groß sein, wie man nach der einfachen van't Hoffschen Gleichung erwarten

[1] Über die Beziehungen zwischen den inneren Kräften und Eigenschaften der Lösungen 1907, S. 58, 59.

sollte. Nach der Gleichung: $\frac{C_u}{C_o} = \sqrt{\frac{T_o}{T_u} \cdot \frac{\Delta K_u}{\Delta K_o}}$ berechnet sich für Lösungen von LiCl:

$$\frac{C_{10^0}}{C_{68^0}} = 1.045 \text{ (1.5-normal)}^1$$

$$\frac{C_{10^0}}{C_{68^0}} = 1.038 \text{ (2.0-normal)}$$

$$\frac{C_{10^0}}{C_{68^0}} = 1.033 \text{ (2.5-normal).}$$

Experimentell wurde ein für alle drei Konzentrationen nahezu konstanter Wert, nämlich: $\frac{C_{10^0}}{C_{68^0}} = 1.030$, gefunden. Die für das Konzentrationsverhältnis berechneten und die experimentell gewonnenen Werte zeigen also gute Übereinstimmung, wenn man berücksichtigt, daß der Fehler der $\Delta K$-Werte nicht ganz unbeträchtlich ist. Diese Übereinstimmung wiederholt sich bei der Untersuchung der Abhängigkeit des Konzentrationsverhältnisses von der Größe der angewandten Temperaturdifferenz.

Trotz einer Vergrößerung der Temperaturdifferenz um 22° bleibt der Wert des Konzentrationsverhältnisses für Lösungen von LiCl nahezu konstant. Diese auffallende Tatsache läßt sich in folgender Weise deuten. Der Quotient aus den $\Delta K$-Werten $\frac{\Delta K_u}{\Delta K_o}$ verkleinert sich bei konzentrierteren Lösungen von LiCl nahezu in demselben Maße, wie der Quotient aus den absoluten Temperaturen $\frac{T_o}{T_u}$ sich vergrößert. Es wirkt also einer Konzentrationsverschiebung vom heißeren zum kälteren Teil der Lösungssäule eine um so größere Kraft entgegen, je größer die Temperaturdifferenz ist. Und da diese Kraft nahezu umgekehrt proportional dem Quotienten aus den absoluten Temperaturen ist, so erklärt es sich, daß die Größe des Temperaturgefälles ohne merklichen Einfluß auf die Verteilung des gelösten Stoffes ist. Wenn der obere Teil der Lösungssäule auf einer Temperatur von 90° und der untere auf 10.5° gehalten wurde, so ergaben sich bei Lösungen von LiCl in Wasser für das Konzentrationsverhältnis $\frac{C_u}{C_o}$ experimentell die folgenden Werte, die

[1] Die nötigen $\Delta K$-Werte wurden durch Lagrangesche Interpolation aus den von G. Tammann (l. c.) angegebenen Werten ermittelt.

von den S. 34 für die Temperaturen von 68 und 10° mitgeteilten wenig verschieden waren:

$$\frac{C_{10.5^\circ}}{C_{90^\circ}} = 1.034 \text{ (1.5-normal)}$$

$$\frac{C_{10.5^\circ}}{C_{90^\circ}} = 1.033 \text{ (2.0-normal)}$$

$$\frac{C_{10.5^\circ}}{C_{90^\circ}} = 1.032 \text{ (2.5-normal).}$$

Aus der Gleichung: $\frac{C_u}{C_o} = \sqrt{\frac{T_o}{T_u} \cdot \frac{\Delta K_u}{\Delta K_o}}$ berechnen sich die entsprechenden Werte für $\frac{C_u}{C_o}$ zu:

$$\frac{C_{10.5^\circ}}{C_{90^\circ}} = 1.049 \text{ (1.5-normal)}$$

$$\frac{C_{10.5^\circ}}{C_{90^\circ}} = 1.038 \text{ (2.0-normal)}$$

$$\frac{C_{10.5^\circ}}{C_{90^\circ}} = 1.030 \text{ (2.5-normal).}$$

Die berechneten und experimentell gefundenen Werte stimmen wiederum gut überein. — Auch für konzentriertere Lösungen von KCl und NaCl scheint diese Beziehung zu gelten. Genaueres läßt sich jedoch darüber nicht sagen, da man nur auf Grund von Extrapolationen die nötigen $\Delta K$-Werte ermitteln kann.

Die rein empirische Beziehung: $\frac{C_u}{C_o} = \sqrt{\frac{T_o}{T_u} \cdot \frac{\Delta K_u}{\Delta K_o}}$ versagt aber für verdünnte Lösungen, denn die Änderung der $\Delta K$-Werte mit der Temperatur ist bei verdünnten Lösungen viel zu gering, um die großen Abweichungen zwischen den Quotienten aus den Konzentrationen im abgekühlten und erwärmten Teil der Lösungssäule, $\frac{C_u}{C_o}$, und den Quotienten aus den entsprechenden absoluten Temperaturen $\frac{T_o}{T_u}$ ausgleichen zu können.

**Zusammenfassung.**

In einer Lösungssäule, an die ein Temperaturgefälle angelegt ist, stellt sich schließlich ein stationärer Zustand ein, in dem der Quotient aus der Konzentration des abgekühlten unteren und der

des erwärmten oberen Teiles $\frac{C_u}{C_o}$ sich nicht mehr ändert. Betreffs dieses Konzentrationsverhältnisses $\frac{C_u}{C_o}$ lassen sich zusammenfassend folgende Hauptergebnisse der vorliegenden Arbeit angeben:

1. Bei den Lösungen von NaCl, KCl, $SrCl_2$, $CH_3COOH$, $C_{12}H_{22}O_{11}$ in Wasser, und ferner den Lösungen von Benzil in Benzol und Lithiumchlorid in Aceton ist das Konzentrationsverhältnis $\frac{C_u}{C_o}$ um so größer, je größer die ursprüngliche Konzentration der Lösung ist. Mit zunehmender Verdünnung nähert sich bei diesen Lösungen das Konzentrationsverhältnis dem Werte 1. — Bei Lösungen von LiCl in Wasser und Essigsäure in Nitrobenzol ist das Konzentrationsverhältnis $\frac{C_u}{C_o}$ nahezu unabhängig von der ursprünglichen Konzentration der Lösung. Bei Lösungen von HCl in Wasser vergrößert es sich mit steigender Verdünnung der ursprünglichen Lösung.

2. Bei Lösungen von LiCl, NaCl, KCl und $SrCl_2$ in Wasser ist das Konzentrationsverhältnis $\frac{C_u}{C_o}$ um so größer, je größer das Molekulargewicht des gelösten Stoffes ist.

3. Bei Lösungen von LiCl in Aceton vergrößert sich das Konzentrationsverhältnis mit steigender Konzentration der ursprünglichen Lösung, während es bei Lösungen von LiCl in Wasser unabhängig von der Konzentration ist. Umgekehrt ist das Verhältnis $\frac{C_u}{C_o}$ bei Lösungen von Essigsäure in Nitrobenzol nur wenig abhängig von der Konzentration der Lösung, während es bei Lösungen in Wasser sich mit steigender Konzentration stark vergrößert.

4. Eine Vergrößerung der Temperaturdifferenz hat für Lösungen von Essigsäure und Rohrzucker in Wasser eine Vergrößerung des Konzentrationsverhältnisses zur Folge, die um so größer wird, je größer die ursprüngliche Konzentration der Lösung ist. Bei Lösungen von LiCl in Wasser bringt eine Änderung der Temperaturdifferenz eine äußerst geringe Änderung des Konzentrationsverhältnisses $\frac{C_u}{C_o}$ hervor. Bei Lösungen von Essigsäure in Nitro-

benzol verkleinert sich das Konzentrationsverhältnis bei einer Vergrößerung der Temperaturdifferenz.

---

Zum Schlusse möchte ich mir erlauben, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. G. Tammann, für die Anregung zu dieser Arbeit und den mir bei der Ausführung derselben gewährten freundlichen Rat meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

*Göttingen, Institut für physikalische Chemie.*

# Lebenslauf.

Ich, August Eilert, braunschweigischer Staatsangehöriger, wurde am 13. Juli 1889 in Dohnsen in Braunschweig geboren. — Neujahr 1902 trat ich in die Sexta der Realschule zu Hameln ein und bestand Ostern 1907 das Einjährigenexamen. Ich siedelte dann zur Oberrealschule in Göttingen über, wo ich Ostern 1910 das Reifezeugnis erhielt. Alsdann widmete ich mich dem Studium der Mathematik, Physik und Chemie, und zwar war ich immatrikuliert von Ostern 1910 bis Ostern 1911 in Heidelberg und von Ostern 1911 bis jetzt in Göttingen.

Ich habe teilgenommen an den Vorlesungen und Übungen folgender Herren Professoren und Dozenten: in Heidelberg: Becker, Cantor, Curtius, Koehler, Koenigsberger, Lenard, Windelband, Wolf, Wülfing; in Göttingen: Baumann, Hertz, Hilbert, Husserl, Klein, Landau, Michelson, Müller, Riecke, Runge, Tammann, Toeplitz, Voigt, Wallach, Weyl. Allen diesen meinen hochverehrten Lehrern fühle ich mich zu stetem Danke verpflichtet.